

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10079259 A**(43) Date of publication of application: **24.03.98**

(51) Int. Cl.

**H01M 8/02****H01M 8/12**(21) Application number: **08233925**(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**(22) Date of filing: **04.09.98**(72) Inventor: **YAMASHITA AKIHIRO  
HASHIMOTO TSUTOMU**(54) **UNIT CELL OF CYLINDRICAL SOLID  
ELECTROLYTE FUEL CELL AND MANUFACTURE  
OF UNIT CELL**

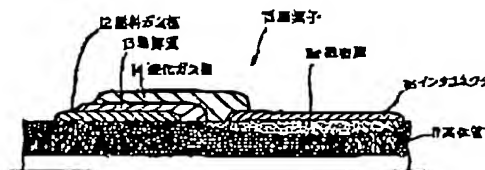
accomplished where a dense layer 11a is provided on the peripheral surface of the pipe 11 in contact with the inter-connector 16.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide unit cells of cylindrical solid electrolyte fuel cell and offer their manufacturing method, whereby is possible to suppress gas leakage in the inter-connector part even though inter-connector is of a type to admit easy permeation of gas.

**SOLUTION:** Slurry of the same substance as a base pipe 11 is adsorbed to a predetermined place(s) on the peripheral surface of the base pipe 11 made of a porous material, and the pipe 11 is subjected to a provisional baking process, and thereby a low density layer 11a admitting gas permeation is formed in the above-mentioned place(s). Slurry constituting a fuel gas electrode 12 is applied to that peripheral surface portion of the pipe 11 excluding the specified place(s) and also a slurry constituting an electrolyte 13 is applied, and a slurry constituting an inter-connector 16 is applied to the predetermined place(s) on the peripheral surface of the pipe 11, followed by backing of the pipe 11, and a slurry constituting an oxidator gas electrode 14 is applied to the electrolyte 13 and left for a backing process, and thus cells are



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-79259

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02			H 0 1 M 8/02	Y
8/12			8/12	E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-233925

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月 4 日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 山下 晃弘

長崎県長崎市深堀町五丁目717番 1 号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 橋本 勉

長崎県長崎市深堀町五丁目717番 1 号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

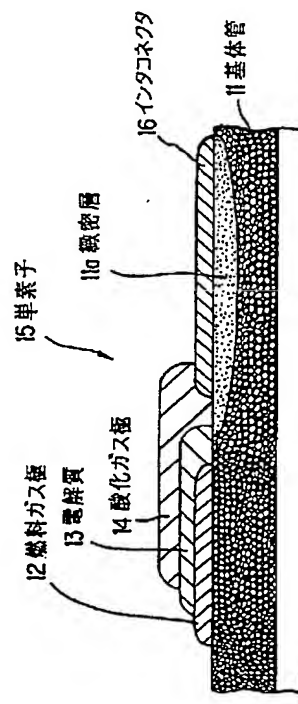
(74) 代理人 弁理士 光石 俊郎 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 円筒型固体電解質燃料電池のセルおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガスの透過しやすいインタコネクタであってもインタコネクタ部分でのガスのリークを抑えることができる円筒型固体電解質燃料電池のセルおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔質性の基体管 11 の外周面の所定箇所に当該基体管 11 と同材質のスラリを吸着させた後、当該基体管 11 を仮焼成することにより、ガス透過性の低い緻密層 11 a を上記所定箇所に形成してから、上記所定箇所を除く基体管 11 の外周面部分に燃料ガス極 12 を構成するスラリを塗布すると共に電解質 13 を構成するスラリを塗布する一方、インタコネクタ 16 を構成するスラリを基体管 11 の外周面の上記所定箇所に塗布したら、基体管 11 を焼結し、続いて、酸化ガス極 14 を構成するスラリを上記電解質 13 上に塗布して焼結することにより、インタコネクタ 16 と接する基体管 11 の外周面上に上記緻密層 11 a を有するセルが製造できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質を燃料ガス極と酸化ガス極とで挟んでなる複数の単素子とこれら単素子間を電気的に接続するインタコネクタとを多孔質性の基体管の外周面に設けてなる円筒型固体電解質燃料電池のセルであって、上記インタコネクタの設けられる上記基体管の外周面部分にガス透過性の低い緻密層が設けられていることを特徴とする円筒型固体型燃料電池のセル。

【請求項 2】 多孔質性の基体管の外周面の所定箇所に当該基体管と同材質のスラリを吸着させた後、当該基体管を焼成することによりガス透過性の低い緻密層を上記所定箇所に形成してから、電解質を燃料ガス極と酸化ガス極とで挟んでなる単素子を上記基体管の上記所定箇所を除く外周面に設けると共に、上記単素子間を電気的に接続するインタコネクタを上記基体管の外周面の上記所定箇所に設けることを特徴とする円筒型固体電解質燃料電池のセルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、円筒型固体電解質燃料電池のセルおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 円筒型固体電解質燃料電池のセルは、図 5 に示すように、多孔質性の基体管 1 の外周面に成膜された燃料ガス極 2 と、当該燃料ガス極 2 の外面に成膜された固体電解質 3 と、当該電解質 3 の外面に成膜された酸化ガス極 4 とからなる単素子 5 が当該管 1 の軸心方向に沿って所定の間隔で複数（約 10～30 程度）設けられ、基体管 1 の外周面の上記単素子 5 間に当該単素子 5 同士を電気的に接続するインタコネクタ 6 が成膜されたものである。

【0003】 このようなセルにおいては、高温状態（約 800～1000℃）にしなが、基体管 1 の内部に水素ガスなどの燃料ガスを流通させると共に、基体管 1 の外側に酸素ガスや空気などの酸化ガスを流通させることにより、燃料ガスと酸化ガスとが上記単素子 5 で電気化学的に反応して、電力を得ることができるようになっている。

【0004】 このようなセルの製造方法には、基体管 1 の外周面上に上記各電極 2、4 や上記電解質 3 やインタコネクタ 6 を構成するそれぞれの材料を溶射法やレーザーアブレーション法などのドライプロセスで成膜する方法や、上記材料のスラリをそれぞれ塗布した後に焼結する共焼結法などのウェットプロセスで成膜する方法などがある。なかでも、共焼結法などのウェットプロセスは、ドライプロセスよりも工程が簡単であることから製造コストが低減できるため、実用化検討が行われている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記インタコネクタ 6 の材料として用いられる  $\text{LaCrO}_3$  系のペ

ロブスカイト型の酸化物は、焼結性が悪いため、当該材料を用いて共焼結法で成膜したインタコネクタ 6 は、緻密度が低くなってしまい、燃料ガスや酸化ガスが透過しやすくなってしまう。このため、ペロブスカイト型の酸化物をインタコネクタ 6 の材料に用いて共焼結法で製造したセルにおいては、インタコネクタ 6 部分で上記ガスがリークしやすいという問題を生じていた。

【0006】 このようなことから、本発明は、ガスの透過しやすいインタコネクタであっても、インタコネクタ部分からのガスのリークを抑えることができる円筒型固体電解質燃料電池のセルおよびその製造方法を提供することを目的とした。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 前述した課題を解決するための、本発明による円筒型固体電解質燃料電池のセルは、電解質を燃料ガス極と酸化ガス極とで挟んでなる複数の単素子とこれら単素子間を電気的に接続するインタコネクタとを多孔質性の基体管の外周面に設けてなる円筒型固体電解質燃料電池のセルであって、上記インタコネクタの設けられる上記基体管の外周面部分にガス透過性の低い緻密層が設けられていることを特徴とする。

【0008】 前述した課題を解決するための、本発明による円筒型固体電解質燃料電池のセルの製造方法は、多孔質性の基体管の外周面の所定箇所に当該基体管と同材質のスラリを吸着させた後、当該基体管を焼成することによりガス透過性の低い緻密層を上記所定箇所に形成してから、電解質を燃料ガス極と酸化ガス極とで挟んでなる単素子を上記基体管の上記所定箇所を除く外周面に設けると共に、上記単素子間を電気的に接続するインタコネクタを上記基体管の外周面の上記所定箇所に設けることを特徴とする。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明による円筒型固体電解質燃料電池のセルおよびその製造方法の実施の形態を図 1～3 を用いて以下に説明する。なお、図 1 は、そのセルの概略構造を表す一部抽出断面図、図 2 は、その製造方法の手順を表すフローチャート、図 3 は、その製造方法の実施に使用する吸引装置の概略構成図である。

【0010】 図 1 に示すように、多孔質性の基体管 11 の外周面には、燃料ガス極 12 が成膜されており、当該燃料ガス極 12 は、上記管 11 の軸心方向に沿って所定の間隔で複数設けられている。燃料ガス極 12 の外面には、電解質 13 が成膜されている。電解質 13 の外面には、酸化ガス極 14 が成膜されている。つまり、基体管 11 の外周面には、上記燃料ガス極 12、電解質 13、酸化ガス極 14 からなる単素子 15 が当該管 11 の軸心方向に沿って複数（約 10～30 程度）設けられているのである。

【0011】 基体管 11 の外周面の上記単素子 15 間には、インタコネクタ 16 が成膜されており、当該インタ

コネクタ 16 は、上記単素子 15 間を電氣的に接続するようになっている。

【0012】上記インタコネクタ 16 の成膜された基体管 11 の外周面部分は、空孔が閉塞された緻密層 11a となっており、当該緻密層 11a は、ガス透過性が非常に低くなっている。

【0013】このため、基体管 11 の内部に水素ガスなどの燃料ガスが流通し、基体管 11 の外側に酸素ガスや空気などの酸化ガスが流通しても、基体管 11 の上記緻密層 11a が上記各ガスの透過を防止するので、インタコネクタ 16 がガスを透過しやすくても、当該インタコネクタ 16 部分からのガスのリークを抑えることができる。

【0014】したがって、上述した円筒型固体電解質燃料電池のセルによれば、 $\text{LaCrO}_3$  系のペロブスカイト型の酸化物をインタコネクタ 16 の材料に用いて共焼結法で製造されていても、当該インタコネクタ 16 部分からリークするガスが少ないものとなる。

【0015】つまり、従来のセルでは、インタコネクタの緻密度が 95% 以上必要であったのに対し、本発明による上記セルでは、インタコネクタの緻密度が約 80% 程度あれば十分となるのである。なお、インタコネクタの緻密度は、断面を電子顕微鏡で観察し、画像より判断することができる。

【0016】次に、上述したようなセルの製造方法を説明する。まず、燃料ガス極 12 を成膜する基体管 11 の外周面部分をマスキングし（図 2（a））、図 3 に示すように、基体管 11 の一端をゴム栓 21 で塞ぐと共に、吸引管 23 の貫通したゴム栓 22 を基体管 11 の他端に嵌め込んだ後、当該吸引管 23 を介して基体管 11 内を真空ポンプで減圧しながら基体管 11 と同材質のスラリ 20 の入った容器 24 内に当該基体管 11 を浸漬する（図 2（b））ことにより、マスキング部分を除く基体管 11 の外周面部分に上記スラリ 20 を浸透させて吸着させたら（図 2（c））、当該基体管 11 を容器 24 から取り出してマスキング等を取り外し（図 2（d））、当該基体管 11 を仮焼成する（図 2（e））。

【0017】以上の工程により、上記マスキング部分を除く基体管 11 の外周面部分、すなわち、基体管 11 の外周面の所定箇所の空孔を閉塞して、当該所定箇所にガ

・マスキング材—材質：フッ素樹脂  
形態：テープ

・浸漬スラリ—組成：CSZ 粉体 20wt%，水 75wt%，分散剤 5wt%

・スラリ吸着工程（c）—基体管内圧：約 300mmHg

浸漬時間：約 1 分間

・仮焼成—雰囲気：空気

温度：1000℃

時間：2 時間

【0025】

・燃料ガス極—スラリ組成：NiO と YSZ との混合酸化物（NiO ， 40wt

ス透過性の非常に低い緻密層 11a を形成することができる。

【0018】次に、燃料ガス極 12 を構成する材料のスラリを上記基体管 11 の外周面のマスキングされていた部分、すなわち、基体管 11 の前記所定箇所を除く外周面部分に塗布した後に、電解質 13 を構成する材料のスラリをさらに塗布する一方、インタコネクタ 16 を構成する材料のスラリを上記部分を除く基体管 11 の外周面、すなわち、基体管 11 の外周面の前記所定箇所に塗布して（図 2（f））焼結したら（図 2（g））、酸化ガス極 14 を構成する材料のスラリを上記電解質 13 の外面に塗布して（図 2（h））焼結する（図 2（i））。

【0019】つまり、基体管 11 の外周面の所定箇所、すなわち、緻密層 11a 上にインタコネクタ 16 を成膜すると共に、基体管 11 の上記所定箇所を除く外周面部分に単素子 15 を設けたのである。

【0020】したがって、このようにして円筒型固体電解質燃料電池のセルを製造すれば、インタコネクタ 16 の成膜される基体管 11 の外周面部分に緻密層 11a を容易に形成することができるので、 $\text{LaCrO}_3$  系のペロブスカイト型の酸化物をインタコネクタ 16 の材料に用いた共焼結法によっても、当該インタコネクタ 16 部分からのガスのリークの少ないセルを容易に得ることができる。

【0021】

【実施例】前述した実施の形態に基づいた円筒型固体電解質燃料電池のセルの製造方法の実施例を以下に示す。

【0022】[基体管の製作]  $\text{ZrO}_2$  および  $\text{CaO}$  の粉体を混合（ $\text{CaO}$ ，15～20 mol%）し、空気雰囲気下 1500℃ で 5 時間焼成することにより混合粉体（CSZ）を得る。この CSZ の粒径分布の中心が約 10～20  $\mu\text{m}$  となるように上記 CSZ をボールミルで粉碎したら、押し出し法によって円筒型に成形する（外径：20mm，内径 15mm，長さ 45mm）ことにより基体管を製作した。

【0023】[セルの製造] 上述したようにして製作した基体管を用い、前述した実施の形態に基づいて以下のような条件でセルを製造した。

【0024】

%) 40%, 水 40%, 分散剤 20%

厚さ: 70~100  $\mu\text{m}$

長さ: 約 19mm

- ・電解質スラリー組成:  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  との混合酸化物 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  8 mol%) 10%, 水 60%, 分散剤 30%

厚さ: 80~100  $\mu\text{m}$

長さ: 約 19mm

- ・インタコネクタスラリー組成:  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$  酸化物 10%, 水 60%, 分散剤 30%

厚さ: 30~50  $\mu\text{m}$

長さ: 約 19mm

- ・焼結工程 (g) - 雰囲気: 空気  
温度: 1500°C  
時間: 2時間

【0026】

- ・酸化ガス極スラリー組成:  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  酸化物 40%, 水 40%, 分散剤 30%

厚さ: 100~150  $\mu\text{m}$

長さ: 約 23mm

- ・焼結工程 (i) - 雰囲気: 空気  
温度: 1300°C  
時間: 2時間

【0027】【製造結果】

＜スラリー吸着量＞基体管に浸透して吸着したスラリー重量は、2~3gであり、仮焼成した基体管の増加重量は、約0.8gであることから、CSZ粉体は、単位セルあたり約0.8g吸着されたことが確認された。

【0028】【確認実験】上述したようにして製造したセルの効果を確認するため、図4に示すような実験装置を用いてガスリークの確認実験を行った。なお、図4は、その装置の概略構成図であり、図4において、10はセル、31は電気炉、32は窒素ガス供給源、33は水素ガス供給源、34a、34bは調整バルブ、35は差圧計、36a~36dは石鹼膜流量計である。

【0029】＜実験方法＞セル10の端部を閉塞するように当該セル10を電気炉31内にセットし、電気炉31を作動してセル10を1000°Cに保持し、セル10の内部に水素ガスを100cc/minで送給するように石鹼膜流量計36bを確認しながら水素ガス供給源33を操作すると共に、電気炉31の内部、すなわち、セル10の外側に窒素ガスを100cc/minで送給するように石鹼膜流量計36aを確認しながら窒素ガス供給源32を操作する一方、セル10の内部へ送給する水素ガスの圧力がセル10の外側へ送給する窒素ガスの圧力よりも約20mmHg程高くなるように差圧計35を確認しながら調整バルブ34a、34bを操作し、電気炉31からの排出ガスの組成をガスクロマトグラムにより計測した。

【0030】なお、比較のため、従来の製造方法で製造した従来のセル、すなわち、スラリー吸着を実施しない以

外は上記方法と同様な条件で製造したセルについても上記実験を行った。

【0031】＜実験結果＞その結果、従来の方法で製造した従来のセルにおいては、上記排出ガスの組成が窒素75%、水素25%であったのに対し、スラリー吸着を行って緻密層を形成したセルにおいては、上記排出ガスの組成が窒素98%、水素2%であった。

【0032】したがって、上述したようにして製造したセルのガスのリークは、従来のセルよりも大幅に少ないことが確認された。

【0033】

【発明の効果】本発明の円筒型固体電解質燃料電池のセルによれば、インタコネクタがガスを透過しやすくても、基体管の緻密層がガスの透過を防止するので、インタコネクタ部分からのガスのリークを抑えることができる。このため、ペロブスカイト型の酸化物をインタコネクタの材料に用いて共焼結法で製造されていても、当該インタコネクタ部分からリークするガスが少ないものとなる。

【0034】また、本発明の円筒型固体電解質燃料電池のセルの製造方法によれば、上述のセルを容易に製造することができる。このため、ペロブスカイト型の酸化物をインタコネクタの材料に用いた共焼結法によっても、インタコネクタ部分からのガスのリークの少ないセルを容易に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による円筒型固体電解質燃料電池のセルの実施の形態の概略構造を表す一部抽出断面図である。

【図2】本発明による円筒型固体電解質燃料電池のセルの製造方法の実施の形態の手順を表すフローチャートである。

【図3】セルの製造の際に使用する吸引装置の概略構成図である。

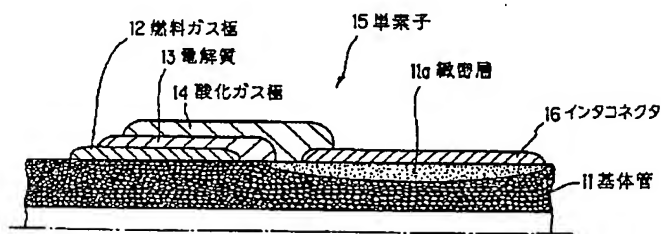
【図4】セルのガスリーク確認実験に用いた装置の概略構成図である。

【図5】円筒型固体電解質燃料電池の従来のセルの概略構造を表す一部抽出断面図である。

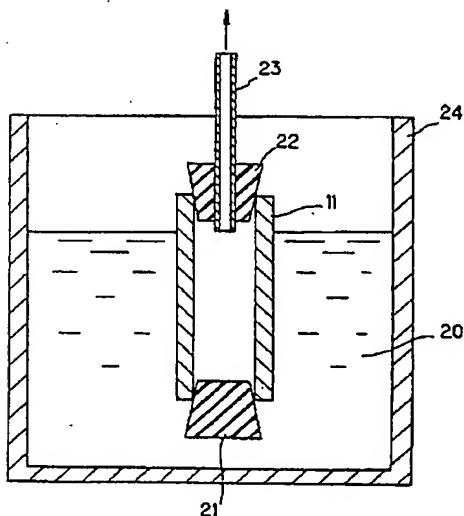
【符号の説明】

- 11 基体管
- 11a 緻密層
- 12 燃料ガス極
- 13 電解質
- 14 酸化ガス極
- 15 単素子
- 16 インタコネクタ

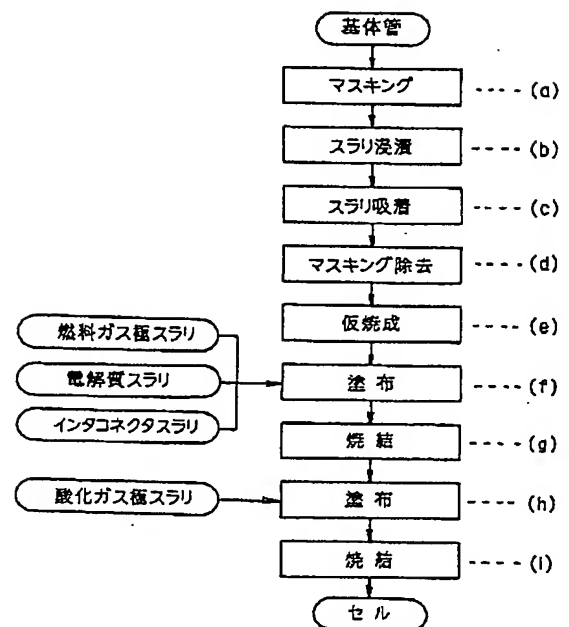
【図1】



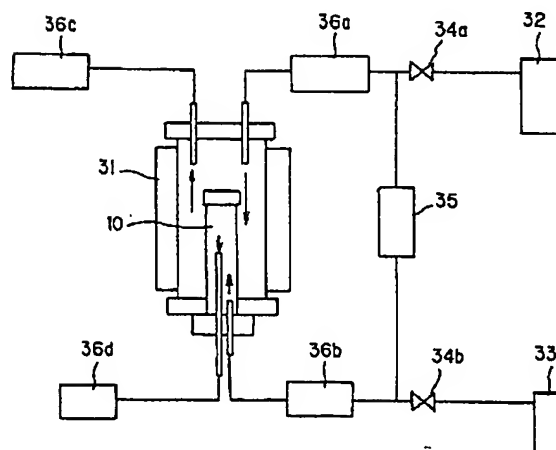
【図3】



【図2】



【図4】



【図 5】

